

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-172984

(43)Date of publication of application : 11.07.1995

(51)Int.CI. C30B 23/08 C23C 14/08 C23C 14/46  
H01G 4/33 H01G 4/12 H01L 21/31  
H01L 21/314 H01L 21/316 H01L 27/04  
H01L 21/822 H01L 21/8242 H01L 27/108  
H01L 37/02 H01L 41/24 // C30B 29/32

(21)Application number : 05-319605

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1993

(72)Inventor : HAYASHI SHIGENORI KAMATA TAKESHI  
JINNO ISAKU KOMAKI KAZUKI  
KITAGAWA MASATOSHI HIRAO TAKASHI

(54) PRODUCTION OF DIELECTRIC THIN FILM AND APPARATUS THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve stability, uniformity, reproductivity and accuracy by forming a perovskite-type composite compound film not containing Zr on a substrate and then depositing a main deposition layer.

CONSTITUTION: Sputter targets 2, 3 and 4 consisting of an oxide ferroelectric material sintered in a sputter chamber 1 are arranged at asymmetric positions on a same circumference. A substrate 5 radially arranged on a holder 6 is passed through the targets 2-4 and, simultaneously, the substrate 5 is heated to  $\leq 450^{\circ}\text{C}$  by heat from a light source 7. Then, ion beam generated in a bucket type ion source 8 is irradiated into the target 2 in an atmosphere of  $\leq 10^{-3}$  torr to form an initial stage layer having 50-300  $\text{\AA}$ ; and not containing Zr at a deposition rate of  $\geq 0.5 \text{ \AA/s}$ . Then, the substrate 5 is heated to  $\geq 500^{\circ}\text{C}$  and ion beam generated by the light source 8 is irradiated into targets 3 and 4 in an atmosphere of  $\geq 10$  Torr to form a perovskite-type composite compound film of  $\text{ABO}_3$  (A is Pb, Ba, Sr or La; B is Ti or Zr) on the substrate 5.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-172984

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 23/08	Z			
C 2 3 C 14/08	K	9271-4K		
14/46	Z	8414-4K		
		9174-5E		
			H 0 1 G 4/ 06	1 0 2
			H 0 1 L 21/ 31	D

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-319605

(22) 出願日 平成5年(1993)12月20日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 林 重徳

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 鎌田 健

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 神野 伊策

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

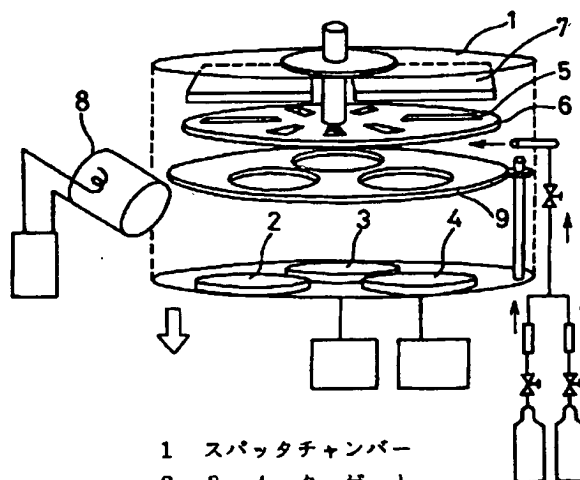
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体薄膜の製造方法及びその製造装置

(57) 【要約】

【目的】 ペロブスカイト型酸化物誘電体薄膜を低温で高精度に、しかも安定性、均一性、再現性良く量産する。

【構成】 スパッタチャンバー1内に、焼結した酸化物強誘電体材料をスパッタターゲット2、3、4として配置する。ターゲット2はイオンビームスパッタ用、ターゲット3、4はマグネトロンスパッタ用のターゲットである。基板加熱手段としては、光源7によるランプ加熱方式を用いる。イオンビームスパッタは、バケット型イオン源8で発生させたArイオンをターゲット2に照射することによって行う。そして、ArとO<sub>2</sub>の混合ガス雰囲気中で、まず、適当な基板温度、形成雰囲気中でターゲット2をイオンビームスパッタして基板5の上に初期層を形成し、その後、基板温度、形成雰囲気をマグネトロンスパッタに適したものにしてターゲット3、4を同時にスパッタして主堆積層を形成する。



- 1 スパッタチャンバー
- 2、3、4 ターゲット
- 5 基板
- 6 基板ホルダー
- 7 光源
- 8 バケット型イオン源
- 9 スリット板

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に  $ABO_3$  で構成されるペロブスカイト型複合化合物被膜を堆積させる誘電体薄膜の製造方法であって、被膜の初期層形成時に限り、その組成、堆積速度及び基板温度を、それぞれ  $Zr$  を含まないもの、 $0.5$  オングストローム/s 未満、 $450^\circ\text{C}$  以下とすることを特徴とする誘電体薄膜の製造方法。ここで、 $A$  サイトは、 $Pb$ 、 $Ba$ 、 $Sr$  及び  $La$  から選ばれる少なくとも 1 種類、 $B$  サイトは、 $Ti$  及び  $Zr$  から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を含む。

【請求項 2】 初期層の厚みが  $50 \sim 300$  オングストロームである請求項 1 に記載の誘電体薄膜の製造方法。

【請求項 3】 初期層の形成手段としてイオンビームスパッタ法を用い、これに続く主堆積層の形成手段としてマグネトロンスパッタ法を用いる請求項 1 に記載の誘電体薄膜の製造方法。

【請求項 4】 基板上に  $ABO_3$  で構成されるペロブスカイト型複合化合物被膜を堆積させる誘電体薄膜の製造装置であって、 $Zr$  を含まない初期層の形成手段としてイオンビームスパッタ法を用い、これに続く主堆積層の形成手段としてマグネトロンスパッタ法を用いることのできる機構を備えたことを特徴とする誘電体薄膜の製造装置。ここで、 $A$  サイトは、 $Pb$ 、 $Ba$ 、 $Sr$  及び  $La$  から選ばれる少なくとも 1 種類、 $B$  サイトは、 $Ti$  及び  $Zr$  から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を含む。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、薄膜の製造方法及びその製造装置に関し、特に、誘電体薄膜の製造方法及びその製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 薄膜化技術は、エレクトロニクス分野、特に、半導体製造プロセスを中心に発展し、新材料の開発と共に進歩してきた。これらの薄膜は、単体元素の場合はごく稀で、一般に合金あるいは化合物である場合が多く、形成方法によって著しく特性が変化する。これら新材料の創成及びそのデバイス化は、人工格子材料などに代表されるように、薄膜化技術の向上によるところが大きい。

【0003】 近年注目されている薄膜材料として、一般式  $ABO_3$  で構成されるペロブスカイト型構造を有する誘電体材料がある。このうち、 $A$  サイトが  $Pb$ 、 $Ba$ 、 $Sr$  又は  $La$  のうち少なくとも 1 種類、 $B$  サイトが  $Ti$  及び  $Zr$  のうち少なくとも 1 種類の元素を含む  $ABO_3$  としては、 $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$  系、 $BaTiO_3$  系に代表される強誘電体材料がある。そして、これらが優れた強誘電性、圧電性、焦電性、電気光学特性等を示すことから、これらの特性を利用したセンサやフィルタなどの種々の機能デバイスが検討されている。特に、半導体 IC の分野においては、

新しいデバイス及び不揮発性メモリへの応用が期待されている。また、 $SrTiO_3$  系は強誘電性こそ示さないものの、高誘電率材料として超高密度 DRAM (ダイナミックランダムアクセスメモリ) のキャパシタ絶縁膜への応用が期待されている。

【0004】 これらの材料の特性向上あるいは集積化を図るためには、その薄膜化が非常に重要である。また、その高性能化を考えた場合、単結晶薄膜あるいは配向膜であることが望ましく、ヘテロエピタキシャル技術の開発が重要である。これらに関する研究は、様々な薄膜堆積法に基づいて、多くの研究機関で行われ、特定の系については、すでに実験室段階では達成されたといつてよいものもあるが、実用化・量産化段階において、組成・結晶構造等を制御して所望の特性を有する薄膜を再現性良く得ることは、一般には容易でなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 薄膜の結晶性は、基本的には基板材料、化学組成、形成温度で制御される。一般に、基板との格子不整合を少なくし、活性度の高い堆積方法を用いて、化学組成を合致させれば、結晶化温度で結晶性の良い被膜を得ることができる。

【0006】 酸化物誘電体の薄膜化において従来最も一般的に用いられていたスパッタリング法では、結晶性の被膜を得るために  $600^\circ\text{C}$  前後の高い基板温度が必要であるが、ようやく  $MgO$  基板や  $Si$  基板あるいはこれらの表面に  $Pt$  電極を被覆したものの上には結晶性の良い被膜を形成することができるようになった。

【0007】 しかし、高い基板温度下での形成に起因して、基板との格子不整合や相互拡散のために界面における初期層の質は非常に悪く、著しい膜厚依存性が見られる。この傾向は、結晶化温度の高い  $Zr$  を含んだ系で顕著であり、これらは、均一性及び再現性が要求される量産段階において大きな障害であった。

【0008】 本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、ペロブスカイト型酸化物誘電体薄膜を低温で高精度に、しかも安定性、均一性、再現性良く量産することのできる誘電体薄膜の製造方法及びその製造装置を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明に係る誘電体薄膜の製造方法は、基板上に  $ABO_3$  で構成されるペロブスカイト型複合化合物被膜を堆積させる誘電体薄膜の製造方法であって、被膜の初期層形成時に限り、その組成、堆積速度及び基板温度を、それぞれ  $Zr$  を含まないもの、 $0.5$  オングストローム/s 未満、 $450^\circ\text{C}$  以下とすることを特徴とする。ここで、 $A$  サイトは、 $Pb$ 、 $Ba$ 、 $Sr$  及び  $La$  から選ばれる少なくとも 1 種類、 $B$  サイトは、 $Ti$  及び  $Zr$  から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を含む。

【0010】 また、前記本発明方法の構成においては、

3

初期層の厚みが50～300オングストロームであるのが好ましい。また、前記本発明方法の構成においては、初期層の形成手段としてイオンビームスパッタ法を用い、これに続く主堆積層の形成手段としてマグネトロンスパッタ法を用いるのが好ましい。

【0011】また、本発明に係る誘電体薄膜の製造装置の構成は、基板上に $ABO_3$ で構成されるペロブスカイト型複合化合物被膜を堆積させる誘電体薄膜の製造装置であって、Zrを含まない初期層の形成手段としてイオンビームスパッタ法を用い、これに続く主堆積層の形成手段としてマグネトロンスパッタ法を用いることのできる機構を備えたことを特徴とする。ここで、Aサイトは、Pb、Ba、Sr及びLaから選ばれる少なくとも1種類、Bサイトは、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種類の元素を含む。

【0012】

【作用】前記本発明方法によれば、初期層の形成手段としてイオンビームスパッタ法を用いることにより、スパッタリング法に比べて200℃程度低温で、100nm以下においても膜厚依存性をほとんど示さない非常に高精度のZrを含まないペロブスカイト型複合化合物からなる初期層を形成することができ、Zrを含む主堆積層についても、同一基板温度で連続して形成することにより、高精度のペロブスカイト型複合化合物からなる誘電体薄膜を得ることができる。この場合、主堆積層の形成手段としてマグネトロンスパッタ法を用いれば、堆積速度を高めることができ、膜自体にある程度の膜厚や機械的強度が要求される応用分野において効果的である。

【0013】また、前記本発明装置の構成によれば、まずイオンビームスパッタ法を用いてZrを含まないペロブスカイト型複合化合物被膜を初期層として形成し、これに引き続きマグネトロンスパッタ法を用いてZrを含む主堆積層を形成することができるので、スループット（処理能力）及び量産性の点でも優れた高精度のペロブスカイト型複合化合物からなる誘電体薄膜を得ることができる。

【0014】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。図1は本発明に係る誘電体薄膜の製造装置の一実施例を示す概略図である。本装置のスパッタチャンバー1内には、焼結した酸化物強誘電体材料がスパッタターゲット2、3、4として同一円周上の対称な位置に配置されている。ここで、ターゲット2はイオンビームスパッタ用、ターゲット3、4はマグネトロンスパッタ用のターゲットである。基板5は、基板ホルダー6の回転によってターゲット2、3、4の直上を通過するように、基板ホルダー6の上に放射状に配置されている。基板加熱手段としては、光源7によるランプ加熱方式が用いられている。イオンビームスパッタは、バケット型イオン源8で発生させたArイオンをターゲット2に照

4

射することによって行う。本構成では、ArとO<sub>2</sub>の混合ガス雰囲気中で基板ホルダー6を回転させながら、まず、適当な基板温度、形成雰囲気中でターゲット2をイオンビームスパッタして初期層を形成した後、基板温度、形成雰囲気をマグネトロンスパッタに適したものにターゲット3、4を同時にスパッタして主堆積層を形成する。

【0015】イオンビームスパッタ法による初期層の形成においては、ターゲット2をZrを含まない組成の焼結した酸化物強誘電体材料とし、基板温度、形成雰囲気ガス圧をそれぞれ450℃以下、 $10^{-3}$ Torr以下の領域の適当な値に設定することにより、高精度の結晶性薄膜を得ることができた。これに続くマグネトロンスパッタ法による主堆積層の形成においては、基板温度、形成雰囲気ガス圧をそれぞれ500℃以上、 $10^{-3}$ Torr以上の領域の適当な値に設定し、同一組成のターゲット3、4を同時にスパッタする構成を採った。この場合、基板温度が一定の状態、基板5とターゲット3、4との位置関係によって被膜の堆積速度が周期的に変化することになる。その周期は、基板ホルダー6の回転速度によって変えることができ、被膜の堆積速度の最大値は、スパッタリング電力等のスパッタリング条件を調整することによって最適な値にすることができる。また、スリット板9には、組成の均一性等の被膜の特性を確保できる適切な形状の開口部が穿設されており、基板ホルダー6は、プラズマからの電子及びイオンの衝撃を抑制するために電位的に浮いた状態にされている。

【0016】イオンビームスパッタ法による初期層の堆積速度は、0.5オングストローム/s未満と非常に低いが、形成される薄膜はほぼ完全なエピタキシャル膜であり、500～300オングストローム程度堆積させるだけで、後続のマグネトロンスパッタ法で形成する主堆積層の形成に著しい改善をもたらすこととなる。特に、Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>薄膜の形成においては、通常のマグネトロンスパッタ法では650℃以上の基板温度を必要とし、1μm以下での著しい特性の劣力が問題であったが、イオンビームスパッタ法を用いてZrを含まない初期層を形成することにより、600℃未満の基板温度で特性の非常に優れた薄膜を得ることができた。

【0017】以下、PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub>（以下「PZT」という）薄膜を形成する場合を例に挙げて本発明をさらに詳細に説明する。ターゲット2として焼結した酸化物強誘電体[Pb<sub>0.9</sub>La<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>+0.2PbO]（直径6インチ）を、ターゲット3、4として[PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub>+0.2PbO]（直径6インチ）を用い、Pb<sub>0.9</sub>La<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>（以下「PLT」という）薄膜を初期層としてPZT薄膜を形成した。基板5としては、下地電極10、例えば、0.1μmのPtを被覆したMgO（100）面を用いた。

【0018】本発明者らは、イオンビームスパッタ法を

5

用いて結晶性の高いペロブスカイト構造の薄膜を形成させるためには、基板の温度範囲として $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ が好ましいことを見出した。堆積速度は、主にイオン源 8 のイオン電流密度によって制御することができたが、その上限は $0.5$  オングストローム/ $\text{s}$  と非常に低いものであった。しかし、その結晶性は極めて良好で、わずか $50$  オングストローム程度の膜厚でも X 線回折法で分析した結果、 $c$  軸配向性のペロブスカイト構造を有し、透過電子顕微鏡による観察でもほぼ完全なエピタキシャル膜であることが確認された。これは、通常のマグネトロンスパッタ法が $2.0$  オングストローム/ $\text{s}$  以上と高い堆積速度を有しながらも、 $600^{\circ}\text{C}$  程度の高い基板温度を必要とし、同程度の膜厚試料においてペロブスカイト構造に起因する回折ピークがほとんど見られないのと対照的である。このようにイオンビームスパッタ法において結晶性薄膜が低温で得られる原因は、高真空中で高エネルギーのスパッタ粒子がゆっくりと堆積していく過程に起因するものと考えられるが、詳細は不明である。また、同様のイオンビームスパッタ法を用いても、 $Zr$  を含む系の場合には、ペロブスカイト構造の結晶性被膜を得ることは困難であった。尚、ターゲット 2 に対応するスリット板 9 の開口部の面積は、基板ホルダー 6 の面積の約 $1/6$  であるため、基板 5 への平均形成速度は堆積速度の $1/6$  とさらに低くなる。

【0019】図 2 に示すように、このイオンビームスパッタ法を用いて形成した結晶性の高いペロブスカイト構造の PLT 薄膜を初期層 11 として、ターゲット 3、4 を用いてマグネトロンスパッタ法により主堆積層としての PZT 薄膜 12 を形成した。この場合、本発明者らは、結晶性の高いペロブスカイト構造の被膜を形成させるためには、基板の温度範囲として $500\sim 600^{\circ}\text{C}$  が好ましいことを確認した。また、 $Ar$  と  $O_2$  の混合比としては、 $Ar/O_2 = 20\sim 5$ 、圧力としては、 $0.1\sim 0.5$  Pa が好ましいことも確認した。また、堆積速度としては、ターゲット-基板間の距離が $80\sim 90$  mm のときに、ターゲット 1 個当たり $200\sim 400$  W の入力パワーで $0.2\sim 2.5$  オングストローム/ $\text{s}$  が得られた。尚、ターゲット 3、4 に対応するスリット板 9 の開口部の面積は基板ホルダー 6 の面積の約 $1/3$  であるため、基板 5 への平均形成速度は堆積速度の $1/3$  となる。この構成においては、堆積-非堆積（安定化）-堆積-非堆積（安定化）・・・というように周期的に繰り返すことにより、高速で堆積した薄膜に対し、十分な結晶粒の成長と安定化を確保する工程が逐次与えられると考えられる。また、本発明によって形成された薄膜は安定化が十分に施されており、長期安定性、信頼性の面でも優れていると考えられる。

【0020】以上の構成により、PLT 初期層 11 の厚みを $50$  オングストロームとして、主堆積層としての PZT 薄膜 12 を $1000$  オングストロームの膜厚で形

6

成した。形成された被膜の結晶性を、X 線回折法によって分析した結果、図 3 (a) に示すように、良好な  $c$  軸配向性のペロブスカイト構造を有することが確認された。また、上部電極 13 を形成して（図 2）、電気的特性、強誘電性を評価したところ、比誘電率 $800$ 、残留分極 $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$  と、膜厚が非常に低いにもかかわらず通常 $1\mu\text{m}$  程度の試料に対して報告されている値と同程度の値を示した。

【0021】一方、初期層を形成することなく直接基板上に形成した場合には、図 3 (b) に示すように、 $Zr$  酸化物に起因する回折ピークしか見られず、被膜の組成も Pb が著しく欠損したものであった。

【0022】以上のように、イオンビームスパッタ法によって形成した高精度の PLT 薄膜を初期層とすることにより、主堆積層としての PZT 薄膜をマグネトロンスパッタ法によって $600^{\circ}\text{C}$  未満の低温で高精度に形成することができる。

【0023】また、この場合、複数の基板を用意しターゲット上を通過させる方式を採用しているため、同一のターゲット上で堆積を繰り返す場合に比べて、基板の取り付け、昇温、高温等に要する時間を削減することができるので、スループット（処理能力）の点でも優れている。また、すべての基板に同時に堆積できるような、大きなターゲットを 1 つ使用する構成を採用しても、均一性を確保することのできる基板設置範囲はむしろ小さく、本発明に係る方法は、量産性の点においても優れている。

【0024】尚、本発明に係る誘電体薄膜の製造装置は、ペロブスカイト型酸化物誘電体の他、高温超電導体等の類似の多元系の酸化物の薄膜化にも有効である。これらの材料を実用化するに当たっては、量産性、安定性、均一性、再現性を確立する必要がある。その点、初期層のみを高精度の薄膜形成法を用いて形成することにより、膜質の高度化と量産性を両立させた優れた工程を実現することのできる本製造装置は極めて有効である。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、酸化物誘電体を薄膜化する製造方法及び製造装置を提供することができ、工業上極めて大きな価値を有する。用いられる誘電体は、多元系の酸化物で、基板界面に形成される初期層によって特性が大きく影響されるが、本発明により低温で高精度に、しかも安定性、均一性、再現性良く量産することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る誘電体薄膜の製造装置の一実施例を示す概略図である。

【図 2】本発明の一実施例で得られた誘電体薄膜の断面図である。

【図 3】本発明の一実施例で得られた誘電体薄膜の結晶性を示す X 線回折パターン図である。

7

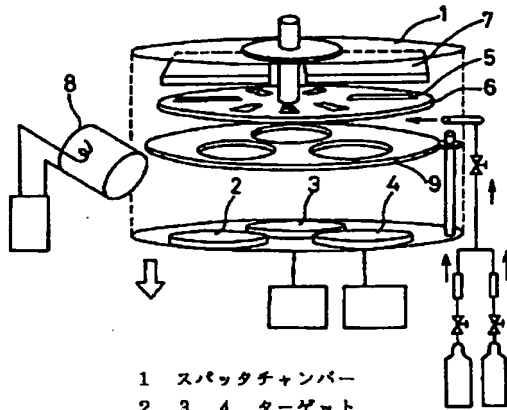
8

## 【符号の説明】

- 1 スパッタチャンバー  
2、3、4 ターゲット  
5 基板  
6 基板ホルダー  
7 光源

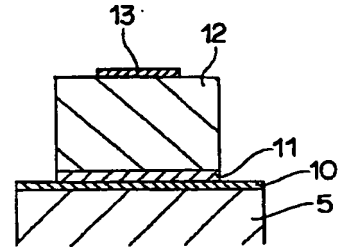
- 8 パケット型イオン源  
9 スリット板  
10 下地電極  
11 初期層  
12 主堆積層  
13 上部電極

【図1】

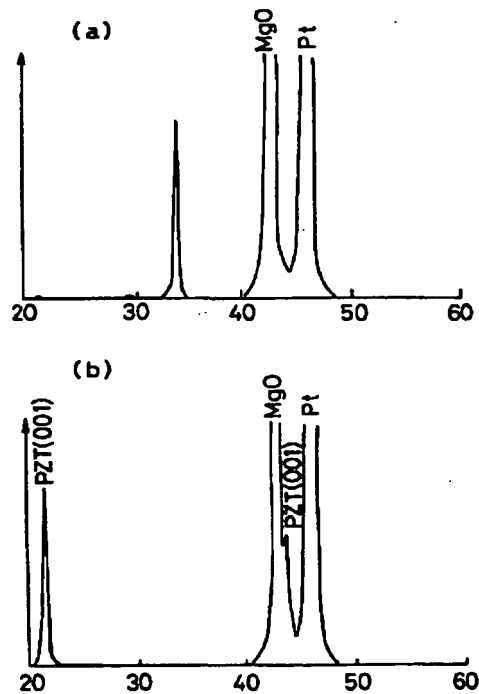


- 1 スパッタチャンバー  
2、3、4 ターゲット  
5 基板  
6 基板ホルダー  
7 光源  
8 パケット型イオン源  
9 スリット板

【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H O 1 G 4/33				
4/12	4 0 0			
H O 1 L 21/31				
21/314	A	7352-4M		
21/316	Y	7352-4M		
27/04				
21/822				
21/8242				
27/108				
37/02				
41/24				
// C 3 0 B 29/32		8216-4G		
		7210-4M		
			H O 1 L 27/04	C
			27/10	3 2 5 J
			41/22	A
(72)発明者 小牧 一樹			(72)発明者 北川 雅俊	
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器	
産業株式会社内			産業株式会社内	
			(72)発明者 平尾 孝	
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器	
			産業株式会社内	